

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-026418

(43)Date of publication of application : 29.01.2003

(51)Int.Cl.

C01F 7/00
// C09K 21/02

(21)Application number : 2001-211213

(71)Applicant : UBE MATERIAL INDUSTRIES LTD

(22)Date of filing : 11.07.2001

(72)Inventor : OKUWAKI AKITSUGU
YOSHIOKA TOSHIAKI
KAMEDA TOMOHITO
ARITA HIROSHI
WATANABE TAKAYUKI

(54) METHOD OF MANUFACTURING HYDROTALCITE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of manufacturing hydrotalcite by using an aqueous alkaline solution by using materials which are industrially easily available and are inexpensive.

SOLUTION: The method of manufacturing the hydrotalcite by the aqueous alkaline solution containing magnesium ions and aluminum ions, in which the aqueous alkaline solution is an aqueous calcium hydroxide solution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-26418
(P2003-26418A)

(43) 公開日 平成15年1月29日 (2003.1.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 1 F 7/00		C 0 1 F 7/00	C 4 G 0 7 6
// C 0 9 K 21/02		C 0 9 K 21/02	4 H 0 2 8

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-211213(P2001-211213)

(22) 出願日 平成13年7月11日(2001.7.11)

(71) 出願人 000119988

宇部マテリアルズ株式会社
山口県宇部市大字小串1985番地

(72) 発明者 奥脇 昭嗣

宮城県仙台市太白区山田羽黒台31番9号

(72) 発明者 吉岡 敏明

宮城県仙台市太白区向山1丁目13番17号

(72) 発明者 亀田 知人

宮城県仙台市青葉区土樋1-5-18-201

(74) 代理人 100074675

弁理士 柳川 泰男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハイドロタルサイトの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 工業的に入手が容易で、安価な材料を用いて調製したアルカリ水溶液を用いるハイドロタルサイトの製造方法を提供すること。

【解決手段】 マグネシウムイオンとアルミニウムイオンとを含むアルカリ水溶液にてハイドロタルサイトを製造する方法において、該アルカリ水溶液が水酸化カルシウム水溶液であるハイドロタルサイトの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリの存在下、水溶液中でマグネシウムイオンとアルミニウムイオンとを反応させることからなるハイドロタルサイトの製造方法において、該アルカリが水酸化カルシウムであることを特徴とするハイドロタルサイトの製造方法。

【請求項2】 水酸化カルシウムが酸化カルシウムと酸化マグネシウムとの複合物の水和により生成したものであることを特徴とする請求項1に記載のハイドロタルサイトの製造方法。

【請求項3】 上記複合物がドロマイトの焼成物からなることを特徴とする請求項2に記載のハイドロタルサイトの製造方法。

【請求項4】 前記複合物が、海水への水酸化カルシウムの投入により生成した、炭酸カルシウムと水酸化マグネシウムとを含む沈殿物の焼成物からなることを特徴とする請求項2に記載のハイドロタルサイトの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ハイドロタルサイトの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ハイドロタルサイトは、下記の一般式で表される化合物で、陰イオン交換機能を持ち、主に、制酸剤、熱安定剤、あるいは難燃剤として利用されている。

【0003】

【化1】 $[Mg^{2+}_{1-x} Al^{3+}_x (OH)_2]^{x-} [(A^{n-})_n \cdot mH_2O]$

〔但し、 A^{n-} は n 価の陰イオンを表し、 $0.2 \leq x \leq 0.33$ である。〕

【0004】 n 価の陰イオンとしては、炭酸イオン（すなわち、炭酸イオン型ハイドロタルサイト）、硫酸イオン（すなわち、硫酸イオン型ハイドロタルサイト）、水酸化物イオン（すなわち、水酸化物イオン型ハイドロタルサイト）、塩化物イオン（すなわち、塩化物イオン型ハイドロタルサイト）、硝酸イオン（すなわち、硝酸イオン型ハイドロタルサイト）などがある。

【0005】 現在までのところ、工業的に製造されているハイドロタルサイトは、主に炭酸イオン型ハイドロタルサイトである。この炭酸イオン型ハイドロタルサイトは、アルカリの存在下、炭酸イオンを含む水溶液中にて、マグネシウムイオンとアルミニウムイオンとを反応させることにより合成できる。通常、アルカリ供給源としては水酸化ナトリウムが用いられ、炭酸イオンの供給源としては炭酸ナトリウムなどの水溶性炭酸塩が用いられている。一方、マグネシウムイオン、及びアルミニウムイオンの供給源には様々な検討がなされており、その成果が、次に述べるように開示されている。

【0006】 特公昭50-30039号公報には、マグ

ネシウムイオン供給源として水溶性マグネシウム塩を用い、アルミニウムイオン供給源として硫酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、及び明ばんから選ばれる水溶性アルミニウム塩、又はアルミン酸塩を用いる炭酸イオン型ハイドロタルサイトの製造方法が開示されている。この公報の実施例では、水溶性マグネシウム塩としては塩化マグネシウムが用いられている。

【0007】 特開平6-329410号公報には、マグネシウムイオン供給源として水酸化マグネシウムを用い、アルミニウムイオン供給源として水溶性アルミニウム塩を用いる炭酸イオン型ハイドロタルサイトの製造方法が開示されている。この公報によれば、マグネシウムイオン供給源が難水溶性の水酸化マグネシウムであっても、アルミニウムイオン供給源が水溶性のアルミニウム塩であれば、ハイドロタルサイトの合成が可能であるとされている。この公報の実施例では、水溶性アルミニウム塩としては、塩化アルミニウムとアルミン酸ナトリウムとが用いられている。

【0008】 米国特許4904457号明細書には、マグネシウムイオン供給源として炭酸マグネシウムあるいは水酸化マグネシウムを500～900℃の温度で焼成して得られた酸化マグネシウムを用い、アルミニウムイオン供給源としてアルミン酸ナトリウムを用いる炭酸イオン型ハイドロタルサイトの製造方法が開示されている。

【0009】 資源・素材学会誌、112、131（1996）には、アルミナ精錬赤泥の上澄液に酸化マグネシウムを添加し、90～100℃の温度で7～9時間反応させることによってハイドロタルサイトが合成できることが報告されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者は、工業的に入手が容易で安価な酸化カルシウムを水和させて得た水酸化カルシウムをアルカリに用いて、水溶液中でマグネシウムイオンとアルミニウムイオンとを反応させ、ハイドロタルサイトを合成したところ、得られたハイドロタルサイトには殆どカルシウムが混入せず、従来の製造方法により得られるハイドロタルサイトと同等の組成をもつハイドロタルサイトであることを見出した。

【0011】 従って、本発明の目的は、工業的に入手が容易で、安価な材料から調製できるアルカリ水溶液を用いるハイドロタルサイトの製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】 本発明は、アルカリの存在下、水溶液中でマグネシウムイオンとアルミニウムイオンとを反応させることからなるハイドロタルサイトの製造方法において、該アルカリが水酸化カルシウムであることを特徴とするハイドロタルサイトの製造方法にある。

【0013】本発明のハイドロタルサイトの製造方法の好ましい態様は次の通りである。

(1) 水酸化カルシウムが酸化カルシウムと酸化マグネシウムとの複合物の水和により生成したものである。

(2) 上記複合物がドロマイトの焼成物からなる。

(3) 前記複合物が、海水への水酸化カルシウムの投入により生成した、炭酸カルシウムと水酸化マグネシウムとを含む沈殿物の焼成物からなる。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明のハイドロタルサイトの製造方法は、アルカリの存在下、水溶液中でマグネシウムイオンとアルミニウムイオンとを反応させる点においては、従来の製造方法と同じであるが、該アルカリが水酸化カルシウムである点に主な特徴がある。

【0015】本発明において水酸化カルシウムは、酸化カルシウム（石灰）の水和により生成したものであってもよいが、酸化カルシウムと酸化マグネシウムとの複合物の水和により生成したものであることが好ましい。

【0016】上記複合物の例としては、天然のドロマイトを800～1200℃の温度で焼成して得たドロマイト焼成物、あるいは海水に1～20重量%の水酸化カルシウム（石灰乳）を投入して生成した、炭酸カルシウムと水酸化マグネシウムとの沈殿物を800～1200℃の温度で焼成して得た海水沈殿物の焼成物を挙げることができる。複合物は、そこに含まれている酸化マグネシウムがハイドロタルサイトのマグネシウムイオン供給源としても作用する点で好ましい。本発明において用いる複合物粉末の酸化カルシウムの含有量に特に制限はないが、通常は、26重量%以上、好ましくは50～90重量%の範囲である。

【0017】本発明の好ましい一実施態様としては、酸化カルシウムと酸化マグネシウムとの複合物を、水溶性マグネシウム塩と水溶性アルミニウム塩との混合水溶液に添加して、該水溶液をアルカリに調製して、マグネシウムイオンとアルミニウムイオンとを反応させることによる水酸化物イオン型ハイドロタルサイトの製造方法を挙げることができる。以下、この水酸化物イオン型ハイドロタルサイトの製造方法を例にとって、本発明を説明する。

【0018】上記ハイドロタルサイトの製造方法においては、マグネシウムイオンは複合物と水溶性マグネシウム塩とアルカリ供給源とから供給される。水溶性マグネシウム塩をマグネシウム源として加えることにより、水溶液中のアニオン量が多くなり、複合物からマグネシウムが溶出し易くなる。

【0019】水溶性マグネシウム塩としては、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム等が用いられる。複合物粉末と水溶性マグネシウム塩との割合は、マグネシウム量として、モル比で1：9～9：1の範囲内（複合粉末のマグネシウム量：水溶性マグネシウム塩のマグネシウム

量）とすることが好ましく、1：3～3：5の範囲内とすることがより好ましい。

【0020】水溶性マグネシウム塩の代わりに、複合物と反応して水溶性マグネシウム塩を生成する無機酸を用いてもよい。無機酸の例としては、塩酸又は硝酸を挙げることができる。無機酸の添加量は、複合物中の酸化マグネシウムを10～90%を溶解する量とすることが好ましい。

【0021】水溶性アルミニウム塩としては、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム等が用いられる。

【0022】本発明を実施するに際して、マグネシウムイオン供給源とアルミニウム供給源との配合割合は、それぞれマグネシウム量又はアルミニウム量として、モル比で、2：1～4：1（マグネシウムイオン供給源のマグネシウム量：アルミニウムイオン供給源のアルミニウム量）の範囲内となる割合とすることが好ましく、2：1～3：1の範囲内となる割合とすることがより好ましい。

【0023】本発明の製造方法における反応温度（混合水溶液の温度）は0～100℃の範囲内とすることが好ましく、特に10～30℃の範囲内が適当である。

【0024】本発明の製造方法における反応時間は0.5～24時間の範囲内とすることが好ましく、特に0.5～2時間の範囲内が適当である。

【0025】これまで水酸化物イオン型ハイドロタルサイトの合成を例にとり、本発明の製造方法を説明したが、本発明により得られるハイドロタルサイトは水酸化物イオン型に限定されるものではない。例えば、水溶液に水溶性の炭酸塩（例えば、炭酸ナトリウム）を添加すれば、炭酸イオン型ハイドロタルサイトを合成することができる。また、水溶液に水溶性の硫酸塩（例えば、硫酸ナトリウム）を添加し、あるいは水溶性マグネシウム塩として硫酸マグネシウム又は水溶性アルミニウム塩として硫酸アルミニウムを用いることにより、硫酸イオン型ハイドロタルサイトを合成することができる。

【0026】本発明の製造方法によって得られるハイドロタルサイトは、従来の製造方法により得られるハイドロタルサイトと同様に、制酸剤、熱安定剤、あるいは難燃剤として利用できる。また、本発明の製造方法によって得られるハイドロタルサイトを、500℃以上で焼成して得られる酸化物は、アニオン吸着剤として、排水処理等に好適に利用できる。

【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明する。なお、実施例にて得た生成物のX線回折図形の測定方法、及びマグネシウム含有量、アルミニウム含有量、及び塩化物含有量の測定方法は次の通りである。

【0028】(1) X線回折図形の測定
生成物のX線回折図形は、X線回折装置〔装置：理学電機（株）製2013型、線源：CuK α 、管電圧：30

k v、管電流：15 mA、フィルター：Ni] を用いて測定する。

【0029】(2) マグネシウム含有量とアルミニウム含有量の測定

生成物0.1 gを1 mol/Lの硝酸5 mLに溶かしてイオン交換水で正確に100 mLに希釈して分析液とし、ICP-AES [装置：セイコー電子工業(株)製SPS-2400A型] によりマグネシウムイオンとアルミニウムイオンとを定量し、生成物中の含有量を計算する。

【0030】(3) 塩化物含有量の測定

生成物0.1 gを1 mol/Lの硝酸5 mLに溶かしてイオン交換水で正確に100 mLに希釈して分析液とし、イオンクロマトグラフィ [装置：DIONEX (株) 製QIC、カラム：AS-4A、感度：30 μ s] により塩化物イオンを定量し、生成物中の含有量を計算する。

【0031】[実施例1]

(1) ドロマイト焼成物の調製

ドロマイトを1000℃で1時間焼成した。得られたドロマイト焼成物の組成は、酸化カルシウム59.5重量%、酸化マグネシウム39.8重量%、その他0.7重量%であった。

【0032】(2) ハイドロタルサイトの合成

0.1 mol/Lの塩化アルミニウム水溶液100 mLを、25℃で攪拌しながら、これにMg/A1モル比が*

表1

* 0.5になる量の塩化マグネシウムを加えて、水溶性マグネシウム塩と水溶性アルミニウム塩との混合水溶液を調製した。次いで、この混合水溶液を攪拌しながら、Mg/A1モル比が1.5となる量のドロマイト焼成物を添加して(Mg/A1モル比の合計：2.0)、得られた分散液を25℃で1時間保持した。その後、25℃で12時間静置後、生成物をろ別、水洗し、105℃で1日乾燥した。

【0033】[実施例2] 塩化マグネシウムをMg/A1モル比が1.0になる量、ドロマイト焼成物をMg/A1モル比が2.0となる量(Mg/A1モル比の合計：3.0)とした以外は、実施例1と同様の操作を行った。

【0034】実施例1及び実施例2で得られた生成物のX線回折図形を図1に示す。図1において、○はハイドロタルサイトに相当する回折ピークを示し、かつこ内に示した数値は、ハイドロタルサイトの面指数を表す。図1に示した結果から、実施例1、及び実施例2で得られた生成物は、いずれもハイドロタルサイト構造を有することが確認された。

【0035】実施例1及び実施例2で得られた生成物のマグネシウム含有量、アルミニウム含有量及び塩化物含有量から求めた生成物の化学組成を表1に示す。

【0036】

【表1】

生成物の組成	
実施例1	$[\text{Mg}_{0.65} \text{Al}_{0.35} (\text{OH})_2] [\text{Cl}_{0.09} (\text{OH})_{0.26}] \cdot 0.23\text{H}_2\text{O}$
実施例2	$[\text{Mg}_{0.74} \text{Al}_{0.26} (\text{OH})_2] [\text{Cl}_{0.07} (\text{OH})_{0.19}] \cdot 0.35\text{H}_2\text{O}$

注) 生成物の水酸化物イオン量、及び層間水量の値は、計算値である。水酸化物イオン量はマグネシウムイオン量、アルミニウムイオン量及び塩化物イオン量の電荷バランスから算出した。層間水量は、生成物中のハイドロタルサイト分を除いた残部を層間水として算出した。

【0037】[実施例3] ドロマイト焼成物の代わりに、海水に対して10重量%の石灰乳(水酸化カルシウム)を投入して生成した、炭酸カルシウムと水酸化マグネシウムとの沈殿物を、1000℃で1時間焼成して得たものを用いた以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られた生成物のX線回折図形を測定した結果、得られた生成物は、ハイドロタルサイト構造を有すること

が確認された。

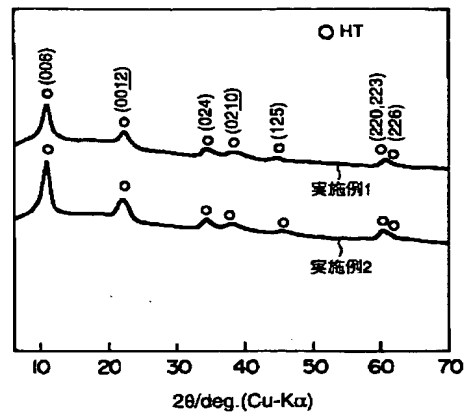
【0038】

【発明の効果】本発明のハイドロタルサイトの製造方法によれば、工業的に容易に入手が可能なアルカリ供給源を用いながらも、ハイドロタルサイトを合成することができる。本発明のハイドロタルサイトの製造方法によれば、従来のハイドロタルサイトの製造方法では必要な反応溶液のpHの調製を行う必要がないので、ハイドロタルサイトの生産工程が簡略化できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1及び実施例2で得た生成物のX線回折図形である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 在田 洋
 山口県宇部市大字小串1985番地 宇部マテ
 リアルズ株式会社内

(72)発明者 渡辺 高行
 山口県宇部市大字小串1985番地 宇部マテ
 リアルズ株式会社内
 Fターム(参考) 4C076 AA16 AA18 AB03 AB06 AB09
 AB18 AB21 BA13 BA38 DA05
 DA16 DA30
 4H028 AA10 AA12